



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-006826

(43)Date of publication of application : 14.01.1991

(51)Int.Cl.

H01L 21/316
H01L 21/3205

(21)Application number : 01-141591

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 02.06.1989

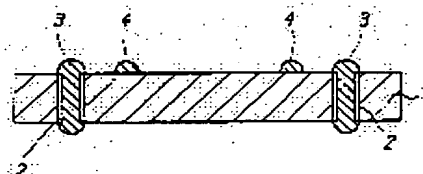
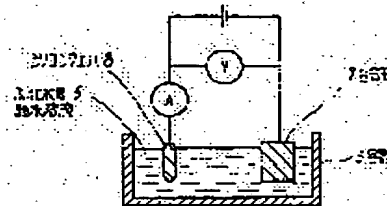
(72)Inventor : MATSUZAKI KAZUO
TAKAYAMA TOKIO

(54) METHOD FOR FORMING OXIDE FILM OF SILICON WAFER

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form an oxide film having a thickness of $1\mu\text{m}$ or more at a desired position without high temperature state of a silicon wafer by first forming a porous reaction film anodizing at the wafer, and then anodizing the film.

CONSTITUTION: P-type and N-type silicon wafers 8 having $14-18\text{cm}$ are used, anodized in aqueous hydrogen fluoride solution 5 having approx. 50%, thereby forming a porous reaction film on the wafers. The increasing speed of the film thickness corresponds to $1\mu\text{m}/\text{min}$ by 1V of application voltage in case of the P-type silicon or to about $0.1\mu\text{m}/\text{min}$ by the same voltage in case of the N-type silicon. Then, after the wafer is washed with flowing water for 10min, it is anodized with conc. phosphoric acid. A generated current density is $4\text{mA}/\text{cm}^2$, the porous film having $1\mu\text{m}$ thick is anodized for 3min. According to this method, an oxide film can be formed easily in a desired thickness at a low temperature even on a part to be difficult to selectively form the oxide film such as the sidewall in the through hole of the wafer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Japanese Unexamined Patent Publication**No. 3-6826/1991 (Tokukaihei 3-6826)**

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

(Examples)

The following will describe the invention by means of examples.

Figure 1 is a schematic cross-sectional view of a device used in the invention to subject a silicon wafer to anodic reaction and the device's wiring. A platinum plate (cathode) 7 and a silicon wafer (anode) 8 were disposed in a container 6 charged with an aqueous solution 5 of hydrofluoric acid. The components were wired as shown.

Anodic processing was carried out on p-type and n-type silicon wafers of 14 to 18 Ωcm in an about 50% aqueous solution of hydrofluoric acid. Current density and voltage upon the formation of a porous reaction film on the wafer were measured. Results are shown in the graph of Figure 2. The upper curve in the figure represents p-type silicon, and the lower one n-type silicon. P-type silicon is

easier than n-type silicon to make porous. It is easier to form a thick porous film from p-type silicon than from n-type silicon. The growth rate of the film was 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. at 1 volt for p-type silicon and 0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$. at the same voltage for n-type silicon.

Next, the silicon wafers bearing the porous film thereon were washed in running water for 10 min. Thereafter, the aqueous solution 5 of hydrofluoric acid shown in Figure 1 was replaced with concentrated phosphoric acid (H_3PO_4), as an example, for anodization.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-6826

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月14日

H 01 L 21/316
21/3205

T

6940-5F

6810-5F H 01 L 21/88

E

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 シリコンウエハの酸化膜形成方法

⑯ 特 願 平1-141591

⑰ 出 願 平1(1989)6月2日

⑱ 発 明 者 松 崎 一 夫 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 発 明 者 高 山 時 夫 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑳ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 シリコンウエハの酸化膜形成方法

2. 特許請求の範囲

1) はじめに、ふっ化水素酸水溶液中でシリコンウエハに陽極処理を施し、前記ウエハ表面に、少なくとも1μmの厚さをもつ多孔質の陽極反応膜を形成しておき、次いで、前記ウエハの陽極酸化可能な電解質中で、前記反応膜を陽極処理することを特徴とするシリコンウエハの酸化膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、シリコン半導体素子に設けられる表面保護膜としての、シリコン酸化膜を形成する方法に関する。

(従来の技術)

従来知られているシリコン酸化膜の形成方法は、例えば、水素気や酸素を供給して、1000℃以上の高温で、シリコン表面を酸化する熱酸化法、400℃程度の温度下でモノシランガス(SiH₄)と酸素を反応させ、シリコン表面に堆積させる熱CVD法、

このガスをプラズマ分解し、反応させて堆積させるプラズマCVD法、有機シランとオゾンの反応を利用して堆積させるCVD法(TEOS法)、もしくは、各種の電解質中で陽極酸化する方法などがある。

例えば、第3図はシリコン半導体チップの模式断面図を示し、チップ1の貫通孔の内面に、シリコン酸化膜2を形成し、そこに半田電極3を充填したものであり、4はチップ表面にのみ形成した半田電極である。第3図のように、貫通孔の側壁にのみ、選択的にシリコン酸化膜を形成する場合、前述の従来技術のうち、各種CVD法で堆積するのは極めて困難であり、また熱酸化法は1000℃以上の高温処理を行なうと、熱歪によるクラックが発生し、400℃以下の低温プロセスが必要となるなどの理由からこれらは何れも適切でない。

したがって、このような場合に、表面保護膜としてシリコン酸化膜を形成するのは、陽極酸化法が最も望ましい方法であると言える。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、陽極酸化法にも、次のような問題がある。

シリコンは酸系に対し、大きな親和力をもっていて、室温の空気中でも、30Å程度の薄い酸化膜に覆われている。この薄膜は反応物質をシリコン表面からへだてるので、酸化膜がそれ以上成長するのは、反応物質が拡散または泳動により、この薄膜を通過して輸送されることによってのみ起こり得る。厚い酸化膜を成長させるためには、この輸送機構を増進させなければならない。熱酸化の場合には、酸化膜中を酸素が拡散してシリコンと酸化膜の界面に到達し、シリコンと反応することにより酸化膜が成長するが、一方陽極酸化の場合は低温であるから、酸化膜中の酸素の拡散による酸化膜の成長は起こらない。

また、電解質中におけるシリコン表面の陽極酸化膜の成長は、イオン泳動を促進する酸化膜中の静電界に依存している。動くものはシリコン・イオンであり、陽極酸化膜の成長は、第一近似としては、シリコン・イオンが酸化膜-シリコンの界

面から酸化膜中を通過して、酸化膜-電解質界面へと輸送され、そこで酸化反応が行なわれるとして説明することができる。酸化膜を通るイオン電流を一定に保つためには、酸化膜厚が増加するにつれて、酸化膜にかかる電圧も増さなければならない。ところが、この電圧がある程度大きくなると、酸化膜の降伏がおり、絶縁破壊の原因となるので、酸化膜厚を増加させることが困難となる。

以上のように、陽極酸化法は好ましい方法ではあるが、シリコン半導体素子の絶縁耐圧を得るために、酸化膜を1μm以上の厚さに形成しようとする、極めて困難を伴うという問題がある。例えば、これに近い方法として、雑誌「通研実用化報告」、第19巻、第11号、P.2101、または「応用物理」第44巻、第5号、P.497に記載されているように、ふっ化水素酸水溶液中で、シリコンウエハを陽極反応させて反応膜を形成した後、1100°C、30分の高温酸化を行なうことにより、反応膜を酸化し、厚膜のシリコン酸化被膜を形成するという方法もあるが、これは、高温処理を必要とする

という点で好ましくない。

本発明は上述の点に鑑みてなされたものであり、その目的は、ふっ化水素酸水溶液中における陽極反応によって得られた反応膜を、高温状態にすることなく、膜厚1μm以上のシリコン酸化膜として形成する方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記の課題を解決するために、本発明の方法は、まずふっ化水素酸水溶液中で、シリコンの多孔質陽極反応膜を、少なくとも1μmの厚さに形成しておき、その後陽極反応膜を、高温酸化する代りに、シリコン酸化膜を溶かすことなくシリコンの陽極酸化が可能な電解質中で、陽極酸化を行なうものである。

(作用)

上記のように、本発明では、低温で酸化膜を厚く形成するために、予めふっ化水素酸水溶液中で、陽極反応を行なわせ、陽極反応膜を形成しておく。この陽極反応膜は多孔質で、 $\text{Si}-\text{H}$ 、 $\text{Si}-\text{F}$ 、 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{Si}$ の結合からなる膜であり、10μmのオ

ーダーまで厚くすることができる。次いで、酸化膜を溶かすことのない電解質中でこの反応膜を陽極酸化することにより、厚い酸化膜を得ることができる。陽極酸化の機構は、前に述べた通り、シリコン・イオンの泳動によるものであるが、反応膜は多孔質であるから、反応膜を陽極酸化すると、酸素イオンが反応膜全体に浸透し、高電圧を印加することなく、厚い酸化膜を形成することができる。

(実施例)

以下本発明を実施例に基づき説明する。

第1図は、本発明に用いられ、シリコンウエハに陽極反応を行なわせる装置と、その配線を示した模式断面図であり、ふっ化水素酸水溶液5を入れた容器6に、陰極の白金板7、陽極のシリコンウエハ8を配置し、図の如く配線したものである。

14~18Ωcmのp形とn形のシリコンウエハを用い、約50%のふっ化水素酸水溶液中で陽極処理を行ない、ウエハに多孔質反応膜を形成するときの、電流密度と電圧の関係を測定した結果を第2図の

線図に示す。第2図の曲線イはp形シリコン、曲線ロはn形シリコンを表わす。p形シリコンは、n形シリコンより多孔質とするのが容易であり、厚い多孔質膜を形成し易い。膜厚の増加速度は、p形シリコンの場合、印加電圧1Vで1 μ m/分、n形シリコンの場合は同じ電圧で約0.1 μ m/分であった。

次いで、この多孔質膜の形成されたシリコンウエハを、流水で10分間水洗した後、第1図に示したふっ化水素酸水溶液5から、例えば濃磷酸(H₃PO₄)に変えて、陽極酸化を行なった。このときの生成電流密度は、4mA/cm²であり、1 μ mの厚さの多孔質膜の陽極酸化は3分間で行なうことができた。

以上の如く、本発明の方法によれば、例えば、第3図に示したようなシリコンウエハの貫通孔の内面側壁など、酸化膜を選択的に形成することが困難な部分にも、低温で容易に所望の厚さだけ、酸化膜を形成することが可能となる。しかもこの方法は、何ら高価な設備を必要としないから、コストの低減に寄与することができる。

(発明の効果)

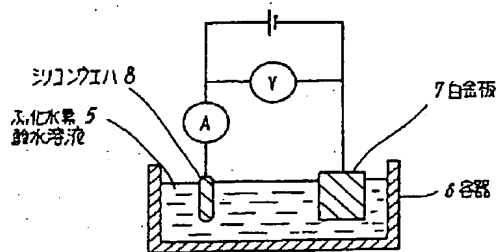
シリコン半導体素子の表面保護膜として、シリコン酸化膜を形成する方法は種々あるが、低温で厚い酸化膜や、貫通孔の内面に形成する場合などに適用するには、従来満足できるものがなかったが、本発明では、実施例で述べたように、はじめシリコンウエハを陽極処理した多孔質の反応膜を形成しておき、次にこの反応膜を陽極酸化することによって、ウエハを高温状態にすることなく、1 μ m以上の厚さをもつ酸化膜を、所望の箇所に、容易に形成することができる。

4. 図面の簡単な説明

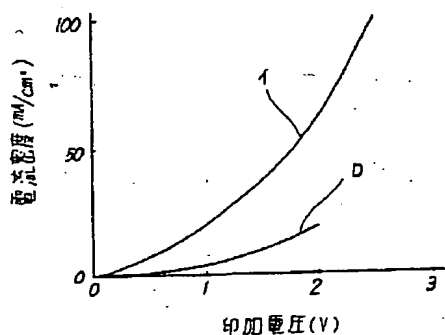
第1図は本発明を行なう過程で用いる陽極処理装置とその配線を示す模式断面図、第2図は陽極処理における電圧と電流密度の関係線図、第3図は半導体チップの模式断面図である。

1：半導体チップ、2：酸化膜、3、4：半田電極、5：ふっ化水素酸水溶液、6：容器、7：白金板、8：シリコンウエハ。

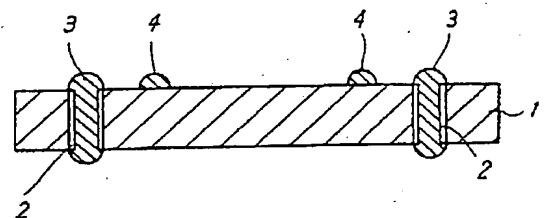
代理人弁理士 山口 豊



第1図



第2図



第3図

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)